

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

51

Int. Cl.:

C 07 c, 11/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 19/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 109 070

Aktenzeichen: P 21 09 070.0

Anmeldetag: 25. Februar 1971

Offenlegungstag: 9. September 1971

Ausstellungspriorität: —

NATIONAL REFERENCE LIBRARY
OF SCIENCE AND INVENTION

6 OCT 1971

30

Unionspriorität

32

Datum: 25. Februar 1970

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 7002631

54

Bezeichnung: Verfahren zu der Reinigung konjugierter Diolefine

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Stamicarbon N. V., Heerlen (Niederlande)

Vertreter: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Duyverman, Coenraad Jacob, Sittard;
Miessen, Jacques Martinus Maria, Eysden (Niederlande)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

2109070

Kennzeichen 2263 D

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer
Dr. F. Zumstein jun.
Patentanwälte
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III

STAMICARBON N.V., HEERLEN (die Niederlande)

Verfahren zu der Reinigung konjugierter Diolefine

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Ausscheidung von Verunreinigungen aus konjugierten Diolefinen, insonderheit aus Butadien-1,3 und aus Isopren, indem man diese Stoffe in der Gasphase bei erhöhter Temperatur über eine kupferhaltige Masse leitet, welche durch Behandlung mit einem sauerstoffhaltigen Gas regeneriert werden kann.

Die genannten Diolefine, wie Butadien-1,3 und Isopren enthalten auch nach sorgfältiger physikalischer Reinigung meistens noch geringe Mengen an Verunreinigungen, wie Allene, Acetylene oder Vinylcyclohexene, die beim Gebrauch der Diolefine für die Polymerisation zu z.B. Elastomeren die dabei eingesetzten Katalysatoren schnell vergiften können. Weil es bei diesen Polymerisationen von Bedeutung ist, die Katalysatormenge je kg Produkt möglichst niedrig zu halten, um die spätere Entfernung, z.B. durch Auswaschen, vermeiden zu können, ist es angebracht, die Katalysatorgifte möglichst vollständig zu entfernen.

Gemäss der kanadischen Patentschrift 494.825 können Acetylene aus konjugierten Diolefinen ausgetrennt werden, indem man letztere in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 140°C und 375°C über eine eisen- und/oder kupferhaltige Masse leitet. Eine zweckmässige Entfernung der

Acetylen setzt aber einen beträchtlichen Verlust an Diolefinen voraus. Eine effektive Entfernung von Acetylenen erwies sich im günstigsten Fall erst bei einer Temperatur von 190°C als möglich.

Gemäss der vorliegenden Erfindung lässt sich der Verlust an konjugiertem Diolefin praktisch ganz vermeiden, wenn das konjugierte Diolefin bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck und einer Temperatur unter 175°C über eine Masse geleitet wird, welche ausser Kupfer auch Zink enthält. Unter Anwendung dieses Verfahrens können aus konjugierten Diolefinen, insbesondere auch Butadien-1,3 und aus Isopren Verunreinigungen, wie Allene, Acetylene, Vinylacetylene und Vinylcyclohexene restlos entfernt werden. Unter dem Begriff restlos sei hier zu verstehen, dass die Mengen analytisch nicht mehr nachweisbar sind (Detektionsgrenze 1 ppm).

Es sei bemerkt, dass gemäss der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1.929.977 Acetylen- und Propynspuren mit Hilfe einer kupferoxyd- und zinkoxydhaltigen Masse, gleichfalls bei niedriger Temperatur, zu entfernen sind. Acetylen und Propyn können sehr leicht mittels Polymerisation und Adsorption an obengenannter Masse abgeschieden werden. Weil konjugierte Diolefine gleichfalls eine starke Polymerisationsneigung aufweisen, könnte man auch erwarten, dass eine Polymerisation der Diolefine auf der kupfer- und zinkhaltigen Masse auftreten würde. Überraschenderweise zeigt sich, dass so etwas nicht der Fall ist; Verluste an konjugierten Diolefinen werden bei Anwendung der betreffenden Masse bei der genannten Temperatur kaum oder überhaupt nicht festgestellt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann in der Weise stattfinden, dass das konjugierte Diolefin in der Gasphase unter atmosphärischem oder gesteigertem Druck und bei einer Betriebstemperatur zwischen 25° und 175°C durch einen mit der kupfer- und zinkhaltigen Masse gefüllten Rohrreaktor geleitet wird.

Das konjugierte Diolefin kann wahlweise in unverdünntem Zustand oder in Form eines Gemisches mit z.B. Stickstoff, gesättigten Kohlenwasserstoffen, Olefinen oder anderen konjugierten Diolefinen über vorgenannte Masse geleitet werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die selektive Abscheidung von Verunreinigungen aus den konjugierten Diolefinen ist derart, dass die Reinigungskapazität der Masse zunimmt, je nachdem die Temperatur dieser Masse höher ist. Die untere Temperaturgrenze hängt davon ab, ob ein Zustand erreicht wird,

bei dem eine unzureichende Effektivität der Masse vorliegt; die obere Grenze wird bedingt durch das Auftreten ungewünschter Reaktionen der Masse mit dem konjugierten Diolefin, wie Polymerisation des Diolefins und Oxydation durch die oxydische Masse. Den Vorzug hat deshalb eine Temperatur zwischen 50° und 140°C . Das erfindungsgemässe Verfahren kann bei atmosphärischem Druck stattfinden, es können aber ruhig auch höhere Drucke angewandt werden, z.B. in der Grössenordnung von 1 bis 25 Bar.

Die Masse enthält Kupfer und Zink und setzt sich vorzugsweise zusammen aus Kupferoxyd und Zinkoxyd. Die Herstellung der Masse kann z.B. erfolgen durch Copräzipitation der Hydroxyde aus einer wässrigen Lösung eines Kupfer- und eines Zinksalzes mit Hilfe eines basischen Reagens mit anschliessender thermischer Zersetzung der so erhaltenen Hydroxyde zu Oxyden. Die Masse lässt sich auch herstellen durch Tränkung von Zinkoxyd mit einem löslichen Kupfersalz (z.B. Kupfernitrat) mit anschliessender thermischer Zersetzung des Kupfersalzes zu Kupferoxyd. Ferner ist eine Fällung einer Kupferverbindung (eines Kupferhydroxyds) auf Zinkoxyd auf Basis einer Kupfersalzlösung mit darin suspendiertem Zinkoxyd möglich, an die sich eine thermische Zersetzung der Kupferverbindung anschliesst.

Mit obigen Methoden lässt sich eine feine Dispersion von Kupfer- auf Zinkoxyd herbeiführen, was für eine effektive Durchführung des betreffenden Verfahrens notwendig ist.

Das Atomarverhältnis zwischen Kupfer und Zink kann zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegen. Weil das Kupfer ein aktiver Bestandteil der Masse ist, zwingt ein zu niedriger Kupfergehalt zu der Konstruktion grosser Reaktorräume, was in technischer Hinsicht weniger attraktiv ist. Ein zu hoher Kupfergehalt verringert die Effektivität der Masse je Gewichtseinheit Kupfer. Ausserdem wird die Regenerierung der Masse erschwert. Bevorzugt wird ein Kupfer/Zink-Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 6.

Die Masse kann nach Gebrauch x-mal regeneriert werden, ohne dass ihre Effektivität merklich nachlässt. Die Regenerierung erfolgt mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei 175° bis 250°C . Es ist vorteilhaft, dem Gas eine geringe Menge Wasser beizugeben. Die Produkte, welche bei der Regenerierung entfernt werden, sind die polymerartigen Ablagerungen der Acetylen, Allene usw. Die Adsorptionskapazität einer Masse mit einem Cu/Zn-Verhältnis von etwa 1 : 2, hergestellt durch Copräzipitation, beträgt etwa 2 Mol Acetylene

und Allene je kg Masse. Wenn diese Produkte auf einem Niveau unter 0,1 Vol.% aus konjugierten Diolefinen ausgeschieden werden, ist zwischen zwei Regenerierungen eine angemessen lange Betriebsperiode möglich.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Butadien-1,3 wurde unter atmosphärischem Druck bei verschiedenen Temperaturen durch einen Rohrreaktor geführt, der mit 20 ml (= 30 g) einer Reinigungsmasse unter einer Gasbelastung von 10 Normalliter Butadien-1,3 je Stunde gefüllt war. Als Reinigungsmasse diente eine CuO-ZnO-Masse mit 26 Gew.% Cu und 51 Gew.% Zn. Die spezifische Oberfläche betrug $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Aufgabemenge enthielt ausser Butadien-1,3, 0.45 Vol.% Alkane + Alkylene, < 1 ppm Acetylen, < 1 ppm Propyn, < 1 ppm Propadien, 3 ppm Butadien-1,2, 4 ppm Butyn-1, 2 ppm Butyn-2 und 260 ppm Vinylacetylen.

Bei einer Temperatur von 80°C nach Durchleiten von 600 Normalliter Butadien durch den Reaktor, enthielt das Abgas < 1 ppm Acetylen, < 1 ppm Propyn, < 1 ppm Propadien, < 1 ppm Butadien-1,2, < 1 ppm Butyn-1, < 1 ppm Butyn-2, < 1 ppm Vinylacetylen.

Auf ähnliche Weise bei 60°C , 100°C und 120°C durchgeführte Versuche zeigten in bezug auf die Allene und Acetylene dieselben Resultate; die betreffenden Mengen im Abgas blieben stets unter 1 ppm.

Beispiel II

Von dem gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 gereinigten Butadien-1,3 wurde bei verschiedenen Temperaturen die Polymerisationsanfälligkeit sowie die auftretende Zersetzung nach Durchleiten des Butadiens über die in Beispiel 1 genannte CuO-ZnO-Masse ermittelt. Dazu wurde ein Rohrreaktor mit etwa 10 g der Masse beschickt. Diese Menge wurde mit reinem Stickstoff (O_2 < 1 ppm, H_2 < 1 ppm) 16 Stunden lang bei der gewünschten Temperatur gespült und bei Zimmertemperatur gewogen. Anschliessend wurden bei gleicher Temperatur 24 Stunden lang 240 Normalliter reines Butadien-1,3 und schliesslich bei derselben Temperatur 16 Stunden lang reiner Stickstoff hindurchgelassen, um auf diese Weise das Butadien-1,3 zu desorbieren. Die Masse wurde anschliessend bei Zimmertemperatur gewogen. Aus der Gewichtszunahme konnte die an der Masse adsorbierte Butadien-1,3-Menge abgemittelt werden (siehe die nachfolgend Tabell):

Tabelle

Reaktionstemperatur	Polymerisiertes Butadien Gew.-%
80	< 0,001
100	< 0,001
120	< 0,001
150	0,005

Während dieses Durchleitens von Butadien-1,3 wurde das abfließende Mittel auf Zersetzungsprodukte untersucht. Das Abgas enthielt keine Zersetzungsprodukte.

Beispiel III

Butadien-1,3, das u.a. mit 150 ppm Vinylcyclohexen verunreinigt war, wurde bei 120 °C auf die in Beispiel 1 geschilderte Weise mit einer 23 Gew.% Cu und 50 Gew.% Zn enthaltenden CuO-ZnO-Masse in Kontakt gebracht. Es zeigte sich, dass der Gehalt an Vinylcyclohexen im Abfluss des Reaktors bis unter 10 ppm zurückgegangen war.

Beispiel IV

Ein technisches Butadien-1,3 wurde bei 80 °C durch einen mit 300 ml einer CuO-ZnO-Masse (siehe Beispiel 1) beschickten Rohrreaktor geleitet. Der Druck war 2,5 ata und die Durchsatzgeschwindigkeit betrug 280 x Normal-liter je Liter Masse. Die aufgegebene Butadien-1,3-Menge enthielt ausser etwa 0,6 Vol.% Isobutan + n-Butan + Buten-1 + Isobuten + Buten-2 noch 70 ppm Butadien-1,2, 15 ppm Propadien, 5 ppm Propyn, 72 ppm Butyn-1, 8 ppm Vinylacetylen. Butyn-2 und Acetylen waren abwesend (< 1 ppm).

Nach Austritt aus dem Reaktor gab es im Butadien-1,3 kein Butadien-1,2, Propadien, Propyn, Butyn-1, Vinylacetylen, Butyn-2 und Acetylen mehr (< 1 ppm).

Es werden für die halbtechnische Polymerisation zu Polybutadien in einem Kohlenwasserstoff unter Einfluss des Katalysatorsystems Nickelcarbonyl-Titanchlorid sowohl das verunreinigte als das gereinigte Butadien-1,3 eingesetzt (siehe für das betreffende Verfahren die in der rländischen Anmeldungschrift 6.508.841). Die Ausbeute an Polybutadien, ausgedrückt je Zentimeter und je Millimol Nickel, erwies sich um einen Faktor 4 höher.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur selektiven Ausscheidung von Verunreinigungen aus konjugierten Diolefinen, insonderheit aus Butadien-1,3 und aus Isopren, indem man diese in der Gasphase bei gesteigerter Temperatur über eine kupferhaltige Masse leitet, die durch Behandlung mit einem sauerstoffhaltigen Gas regeneriert werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das konjugierte Diolefin bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck und einer Temperatur unter 175°C über eine Masse geleitet wird, welche neben dem Kupfer auch Zink enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Temperatur zwischen 50° und 140°C angewandt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Masse aus Kupferoxyd und Zinkoxyd zusammensetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Atomarverhältnis zwischen Kupfer und Zink zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Atomarverhältnis Kupfer zu Zink zwischen 1 : 1,5 und 1 : 6 liegt.